

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.  
2-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome  
Chuo-ku,, Tokyo 103-8666  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 09 February 2000 (09.02.00)	
Applicant's or agent's file reference 99053	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP99/06692	International filing date (day/month/year) 30 November 1999 (30.11.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 December 1998 (03.12.98)
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 Dec 1998 (03.12.98)	10/344052	JP	28 Janu 2000 (28.01.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akremi

Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.  
2-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome  
Chuo-ku,, Tokyo 103-8666  
JAPON

12.2.14

東レ株式会社

知的財産部

Date of mailing (day/month/year) 16 December 1999 (16.12.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 99053	International application No. PCT/JP99/06692

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TORAY INDUSTRIES, INC. (for all designated States except US)  
YOSHIKAWA, Masahito et al (for US)

International filing date	:	30 November 1999 (30.11.99)
Priority date(s) claimed	:	03 December 1998 (03.12.98)
Date of receipt of the record copy by the International Bureau	:	13 December 1999 (13.12.99)
List of designated Offices	:	

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
National : US

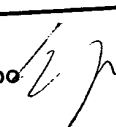
## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Susumu Kubo 
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

003018462



## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99053	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/06692	国際出願日 (日.月.年) 30.11.99	優先日 (日.月.年) 03.12.98
出願人(氏名又は名称) 東レ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C07C17/358, 25/08, 5/27, 6/12, 15/02, B01J29/70

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C07C17/358, 25/02-25/125, 5/27, 6/12, 15/02-15/113,  
B01J29/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 91/11258, A1 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 8. 8月. 1991 (08. 08. 91)	1, 3, 5
A	特にClaimes 1, 28, 46-49, 第32頁第15行~第33頁第3行 & JP, 4-504561, A & US, 5106801, A & US, 5215648, A & CA, 2049035, A1 & EP, 465642, A1 & AU, 9173233, A1	2, 4
A	WO, 97/46486, A2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 11. 12月. 1997 (11. 12. 97) & AU, 9732329, A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 00

国際調査報告の発送日

22.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎



4H

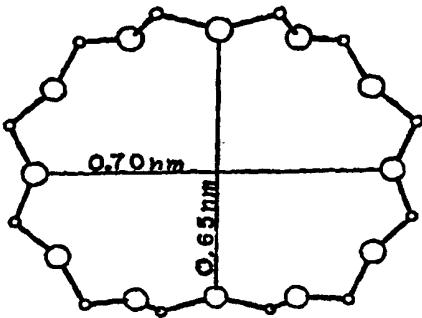
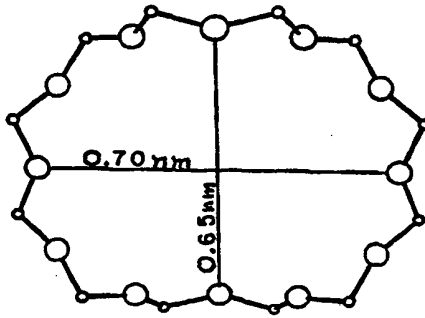
9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	LOBO, R. F. et al., "A Model for the Structure of the Large-Pore Zeolite SSZ-31", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.16, p.3732-p.3744	1-5
A	LOBO, R. F. et al., "Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.36, p.8474-p.8484	1-5
A	YOSHIKAWA, M. et al., "Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve", The Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol.102, No.37, p.7139-p.7147	1-5
A	JP, 4-103545, A (東レ株式会社) 6. 4月. 1992 (06. 04. 92) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 4-187649, A (東レ株式会社) 6. 7月. 1992 (06. 07. 92) (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 6-1728, A (三菱化成株式会社) 11. 1月. 1994 (11. 01. 94) (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 60-69042, A (三菱化成工業株式会社) 19. 4月. 1985 (19. 04. 85) (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 61-74647, A (東亜燃料工業株式会社) 16. 4月. 1986 (16. 04. 86) (ファミリーなし)	1-3



(51) 国際特許分類 <b>C07C 17/358, 25/08, 5/27, 6/12, 15/02, B01J 29/70</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO00/32547</b>  (43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06692  (22) 国際出願日 1999年11月30日(30.11.99)  (30) 優先権データ 特願平10/344052      1998年12月3日(03.12.98)      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉川正人(YOSHIKAWA, Masahito)(JP/JP) 〒458-0033 愛知県名古屋市長原郷2丁目1201番 1101号 Aichi, (JP) 加藤 元(KATO, Hajime)(JP/JP) 〒458-0039 愛知県名古屋市長原郷四本木505 ライオンズマンション左京山第3-801 Aichi, (JP)		(81) 指定国    US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: <b>METHOD OF CONVERTING AROMATIC COMPOUND</b>  (54) 発明の名称    芳香族化合物の転化方法  <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> (57) Abstract A method of converting at least one aromatic compound selected among (a) an aromatic compound having three or more substituents, (b) an aromatic compound having two substituents at least one of which is a halogen or has two or more carbon atoms, and (c) a substituted naphthalene or anthracene derivative, characterized by contacting the aromatic compound with a catalyst comprising a zeolite characterized in that (1) the main channels thereof have a minimum inlet diameter larger than 0.65 nm or a maximum inlet diameter larger than 0.70 nm and (2) the main channels each does not intersect a void larger than a ten-membered oxygen ring. By the method, an aromatic compound having a relatively large molecular size can be efficiently converted.		

(57)要約

- (1) 主空洞の細孔入り口径の最小値が0.65ナノメートルより大きい、または最大値が0.70ナノメートルより大きい、かつ、
- (2) 主空洞が酸素10員環より大きい細孔と交差していない、
- ことを特徴とするゼオライトを含む触媒と
- (a) 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、
- (b) 置換基の少なくとも一つがハロゲン又は炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、および
- (c) 置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体、
- から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物を接触させることを特徴とする芳香族化合物の転化方法によれば、比較的分子サイズの大きい芳香族化合物を効率よく転化することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BH	バーレーン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BM	バハマ	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BN	ブラジル	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BO	ボリビア	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BS	バハマ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BT	ブータン	IL	イスラエル	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BV	ブービヤ	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
BW	ボツワナ	IT	イタリア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	JP	日本	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
BZ	ベリーズ	KE	ケニア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CA	カナダ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CC	中央アフリカ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CD	コンゴ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CF	中央アフリカ			RO	ルーマニア		
CG	コンゴ						
CH	スイス						
CI	コートジボアール						
CK	カメルーン						
CL	中国						
CM	コンゴ						
CN	中国						
CO	コロンビア						
CR	コスタ・リカ						
CU	キューバ						
CV	ケニア						
CY	キプロス						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 芳香族化合物の転化方法

## 技術分野

本発明は、比較的分子サイズの大きい置換基を有する芳香族化合物の転化方法に関する。

## 技術背景

ゼオライトは、キシレンの異性化やトルエンの不均化等、置換基を有する芳香族化合物を転化する触媒として使われていることは知られている。また3つ以上の置換基を有する芳香族化合物の転化にゼオライト、特にモルデナイト型ゼオライトを用いることは知られている（特開昭58-14430号公報）。

ゼオライトは、分子レベルの大きさの均一な細孔を有する結晶で、キシレン異性化触媒やトルエン不均化触媒など、比較的分子の小さい芳香族化合物の転化においては、活性、選択性共に優れた触媒となり、工業的にも使用されている。しかし分子サイズの大きな分子を原料とする転化の場合、反応分子がゼオライト細孔内に入らない、あるいは入っても拡散速度が遅く十分な転化活性が得られない等の問題があった。一方、一般に汎用に使われているゼオライトは、ペンタシル型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、 $\beta$ 型ゼオライト、フォージャサイト型ゼオライトである。

これらのゼオライトの中で、最も細孔入り口径の大きい部類のゼオライトは $\beta$ 型ゼオライトとフォージャサイト型ゼオライトである。これらは、細孔入り口径が大きいだけでなく、これらの大きな細孔が互いに交差した部分を持ち、その細孔の交差した部分は大きな体積を持つため、ここで望まれない大きな分子（高沸点化合物）が生成し最終的にはこの望ましくない大分子が細孔を閉塞して活性劣化を招いてしまうという欠点があった。

一方モルデナイト触媒は、このように大細孔が交差する部分がなく、望ましくない大分子の生成は少ないが、細孔の入り口径がそれほど大きくないため大きい

分子の転化においては、十分な活性が得られないという欠点があった。したがって、本発明の課題は、従来の技術の問題点を解決すること、すなわち、分子サイズの大きい芳香族化合物、具体的には（a）3以上の置換基を持つ芳香族化合物、（b）置換基の少なくとも一つがハロゲン又は炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、（c）置換基を有するナフタレン、アントラセン誘導体から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物、を転化する方法において十分な活性、選択性、寿命が得られる方法を提供することである。

#### 発明の開示

本発明の芳香族化合物の転化方法は、上記課題を解決するために主として次の構成を有する。すなわち、

（1）主空洞の細孔入り口径の最小値が0.65ナノメートル（以下nmと記載する）より大きい、または最大値が0.70nmより大きい、かつ、

（2）該主空洞が酸素10員環より大きい細孔と交差していない、ことを特徴とするゼオライトを含む触媒と、

（a）3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、

（b）置換基の少なくとも一つがハロゲンまたは炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、および

（c）置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体、から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物を接触させることを特徴とする芳香族化合物の転化方法である。

#### 図面の簡単な説明

図1はモルデナイト型ゼオライトの主空洞の細孔入り口の立体図を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に記述する。本発明においてゼオライトとは、結晶性マイクロポーラス物質のことで、分子サイズの均一な細孔径を有する結晶性アルミノ



シリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性メタロアルミノシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、結晶性メタロアルミノフォスフェート、結晶性シリコアルミノフォスフェートのことである。ここでいうメタロシリケート、メタロアルミノシリケートとは、アルミノシリケートのアルミニウムの一部又は全部がガリウム、鉄、チタン、ボロン、コバルト、クロム等のアルミニウム以外の金属で置換されたものである。メタロアルミノフォスフェートも同様にアルミノフォスフェートのアルミニウム又はリンに対してその一部がそれ以外の金属で置換されたものをいう。

本発明のゼオライトは、組成としては上記したように種々の組成のものをいうことができるが、構造としては

(1) 主空洞の細孔入り口径の最小値が0.65 nmより大きい、または最大値が0.70 nmより大きい、かつ、

(2) 該主空洞が酸素10員環より大きい細孔と交差していない、

ことが必須である。即ち(1)と(2)の2つの要件を満たす必要がある。

本発明で主空洞とは、1つのゼオライトの構造の中で最も大きな細孔入り口を持つ細孔のことを言う。ゼオライトでは一般に細孔入り口径を表すのに細孔の入り口を構成している酸素原子の数 $n$ によって酸素 $n$ 員環と言う呼び方をする。上記要件(1)を満たすためには、酸素12員環またはそれより大きい細孔入り口径が必要である。酸素12員環より大きい細孔入り口径を持つゼオライトは、上記要件(1)を満たす。酸素12員環を有するゼオライトは、要件(1)を満たすものと満たさないものがある。例えばモルデナイトゼオライトは酸素12員環の細孔入り口を有しているが、細孔入り口の最小値が0.65 nm、最大値が0.70 nmであるため、要件(1)は満たさない。また、近年構造が解明されたSSZ-31(アール. エフ. ロボラ、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティー(R. F. Loboら, J. Am. Chem. Soc.,) 119巻、p 3732~3744, 1997年)は、細孔入り口径の最大値が0.86 nmで、最小値が0.57 nmであり、要件(1)を満たす。要件(1)を満たす酸素12員環の細孔入り口を持つゼオライトと酸素12員環より大きい細孔入り口径を持つゼオライト、例えば酸素14員環の細孔入り口を持つゼオライトなどが本発明のゼオライトである。

本発明における細孔入り口径は、構造がわかっているゼオライトについて知ることができる。構造が解明されているゼオライトの構造、構造中の原子の位置はアトラス オブ ゼオライト ストラクチャー タイプス (Atlas of Zeolite Structure types) (ダブリュー. エム. マイヤー, デー. エイチ. オルソン, シーエイチ. ペロチャー, ゼオライツ (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites,) 17(1/2), 1996) (文献 1) に掲載されている。この文献 1 には、チャンネルズ (Channels) の項に結晶学的有効細孔径 (the crystallographic free diameter: 酸素の半径を 0. 135 nm と仮定している) が示されており、細孔入り口径が円状でない場合は、その最大値と最小値が、示されている。また、上記参考文献には、図 1 に示すように細孔入り口径が立体図で描かれてあり、その最大値、最小値についても記述されている。本発明における細孔入り口径の最大値、最小値はまさしくその値である。上記文献 1 に構造あるいは細孔入り口径が記載されている場合は、どのような組成のゼオライトであっても、上記文献 1 の値で細孔入り口径を判断する (実際は、組成や温度によって細孔径は違ってくる)。上記の文献 1 に掲載されていない構造のゼオライトでも、雑誌等に発表されたものはその発表された構造から細孔入り口径を判断する。

上記文献 1 に細孔入り口径が明示されていない場合は、簡便に次のように細孔入り口径の最大値と最小値を求める。文献等に記載されている原子位置と空間群をもとに、結晶のモデルを組み立てる。この場合リートベルトリファインメント (構造の精密化) された原子位置と空間群を用いることが好ましい。細孔入り口径を構成している酸素をそれぞれ対角線で結び、原子間距離が最大のものと最小のものを求める (酸素の大きさを無視し酸素の原子位置の差より求める)。最大と最小の原子間距離から 0. 27 nm (酸素の大きさ) を引いたものを細孔入り口径の最大値、最小値とする。

本発明のゼオライトは、細孔入り口径が大きいほど、転化活性及び反応収率が高く好ましい。細孔入り口径の最小値も最大値も 0. 70 nm を越すものが好ましい。また、主空洞は、酸素 12 員環の細孔入り口径を持つものよりは酸素 12 員環より大きい細孔入り口径を持つものの方が好ましい。その理由は、明らかではないが、細孔径が大きいとゼオライト細孔内での分子の拡散が早くなるためと考

えられる。分子の拡散が遅いと反応速度は遅くなる、即ち反応活性は低くなる。また、拡散速度が遅いと接触時間が長くなりすぎて分解等の副反応が起こり易くなり、反応収率は低くなる。従って、細孔径を大きくしゼオライト細孔内の拡散を良くすることによって、転化活性、反応収率が高くなる。細孔径の上限は特に限定されないが、細孔入り口径の最大値が1.1 nm以下が好ましい。特に好ましくは0.9 nm以下である。その理由は、明らかではないが、細孔が大きすぎると、大きな分子が生成する場を作ってしまうため、高沸点物が細孔を閉塞し触媒寿命を縮めてしまう可能性があるからである。

本発明のゼオライトは、(1)主空洞の細孔入り口径の最小値が0.65 nmより大きい、または最大値が0.70 nmより大きい、だけでなく(2)主空洞が酸素10員環より大きい細孔と交差していないことが必要である。

ゼオライトの細孔構造には、1次元と多次元があるが、本発明においては1次元の細孔が好ましい。1次元の細孔とは一般には主空洞に交差する別の酸素7員環以上の細孔がない細孔構造である。それに対して、主空洞に交差する酸素7員環以上の細孔が存在するものを多次元の細孔構造という。しかし、本発明は後でも述べるように分子サイズの大きな芳香族化合物の転化であり、酸素10員環以下の細孔は、小さすぎて本発明の転化においては細孔が空いていないのも同然である。従って、本発明においては、主空洞に対して、酸素10員環以下の細孔が交差しているゼオライトも実質1次元の細孔構造と見なし、本発明のゼオライトに含まれる。大きな細孔が交差している場合、例えば酸素12員環が交差しているようなβ型ゼオライトではその交差点には非常に大きな空間があり、望ましくない高分子化等が起こり、生成した高分子が細孔を閉塞し、活性劣化がおきやすくなる。これが、本発明でいう1次元の細孔が好ましい理由である。主空洞に交差する細孔は酸素10員環以下なら実質的に貫通する細孔が主空洞以外にないのと同じであるから構わないが、主空洞に交差する細孔は10員環より小さいことが好ましい。

以上のような条件をそろえるゼオライトの構造としては、上記要件を満たしていれば特に限定されないが、具体的にはアトラス オブ ゼオライト ストラクチャー タイプス (Atlas of Zeolite Structure types) (ダブリュー. エム.

マイヤー, デー, エイチ, オルソン, シーエイチ, ペロチャー, ゼオライツ (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites,) 17(1/2), 1996)で示されている3文字の構造コードで示すと、VFI, AET, AFI, AFR, AFS, ATS, BOG, BPH, DFO, GME, LTL, MAZ, MEI, OFF、更には、酸素12員環より大きい細孔入り口径を持つゼオライトとして、CFI構造(エム. ヨシカワ (M. Yoshikawa) ら, ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー ビー (J. Phys. Chem. B), 102巻, p7139-7147), UTD-1(アール. エフ. ロボ (R. F. Lobo) ら, ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.), 119巻, p. 8474-8484(1997年))が挙げられる。また、先に記述したSSZ-31も本発明の範囲内である。この中で、好ましくは、AFI, GME, LTL, MAZ, MEI, OFF, CFI, UTD-1, SSZ-31であり、さらに好ましくは、CFI, UTD-1, 特に好ましくは、CFI構造のCIT-5である。

これらのゼオライトは天然のものでも、合成ゼオライトでも構わない。ゼオライトの組成が自由に制御できるという点で合成ゼオライトの方が好ましい。合成の方法は従来公知の方法が採用できる。構造が解明されていないゼオライトに関しては、細孔入り口径を判断することができないが、このような場合は、大きな結晶を作って単結晶解析法を用いるか、大きな結晶が作れない場合は、エム. ヨシカワ (M. Yoshikawa) らジャーナル オブ フィジカル ケミストリー ビー (J. Phys. Chem. B), 102巻, p7139-7147, 1998年)の方法やシー. シー. フレイハルド (C. C. Freyhardt) ら (ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.) 118巻, p 7299~7310, 1996年)を用いて構造を決定することができる。

上記に示したものが本発明のゼオライトの具体例として挙げられるが、その組成は、反応によって自由に選択できる。酸触媒反応の場合は、結晶性アルミノシリケート、3価の金属を含む結晶性メタロシリケート、結晶性シリコアルミノフオスフェートが好ましく用いられるが、好ましくは結晶性アルミノシリケート、結晶性ガロシリケートで特に好ましくは結晶性アルミノシリケートである。結晶性アルミノシリケートやメタロシリケートの場合Si/(3価の金属)比(モル比)は、特に限定されないが、好ましくは5~500であり、さらに好ましくは5~200、特に好ましくは7~100である。Si/(3価の金属)比は小さいほど活

性点の数が多くなり、好ましい。またSi/(3価の金属)比が大きくなるとゼオライトは疎水性になり有機化合物の転化においては反応基質を吸着しやすいので好ましい。両者のバランスの良いSi/(3価の金属)比を選べばよい。また、過酸化水素による酸化の場合は、結晶性チタノシリケートが好ましく用いられ、亜酸化窒素による水酸化の場合は結晶性鉄シリケートが好ましく用いられる。

本発明で用いられるゼオライトがイオン交換点を持つ場合、種々のイオンでイオン交換しても良い。酸触媒として用いる場合は、通常アンモニウム塩の水溶液で数回イオン交換し、焼成することによって酸型のゼオライトとして使用することができる。

本発明の触媒に用いるゼオライトは、実質的に1次元の細孔システムのゼオライトであり、結晶が大きいと、反応基質の吸着、生成物の脱離がスムーズに行われず、活性が低くなる。本発明で使用するゼオライトの結晶は、小さい方が好ましい。好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以下である。結晶の大きさは、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)で決定できる。

ゼオライトは、成型して用いることが好ましい。成形体はゼオライトのみを固めたものでも、アルミナ、粘土などのバインダーと共に造粒したものでも良い。造粒の仕方は、例えばアルミナなどのバインダーと共に混練りした後、押し出し機で押しだし、マルメライザーでまるめることによって作ることができる。

ゼオライトを含む触媒は、通常使用する前に予めゼオライト中の結晶水及び合成時に使った有機物を除去する。通常は200~600℃で加熱することにより、結晶水及び合成時に使った有機物をほとんど除去することができる。

又触媒は、金属を含んでいてもよく、例えば、酸触媒として用いる場合に、触媒寿命を延ばすためには、貴金属を担持して、水素と共存させて反応させることが好ましい。その理由は、明らかではないが、触媒へのプロトンの供給が容易になることとコーキングの抑制が考えられる。担持する貴金属としては特に限定されないが、レニウムが最も好ましい金属である。その理由は、水素化分解活性が低いためと考えられる。

本発明は、上記したようなゼオライトを含む触媒と、

- (a) 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、
  - (b) 置換基の少なくとも一つがハロゲンまたは炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、および
  - (c) 置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体、
- から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物を接触させることを特徴とする芳香族化合物の転化方法である。

本発明の芳香族化合物は、比較的分子サイズの大きい芳香族化合物に限られる。キシレンやトルエン等の分子サイズの小さい化合物の転化においては従来よく使用されているペンタシル型ゼオライト(MFI)やモルデナイト型ゼオライト(MOR)で十分な触媒性能が得られるが、分子サイズの大きい芳香族化合物においては、十分な性能は得られなかった。本発明は、そのような比較的大きな分子サイズの芳香族化合物を効率よく転化する方法に関するものである。ここで比較的大きな分子サイズの芳香族化合物とは、本発明においては

- (a) 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、
  - (b) 置換基の少なくとも一つがハロゲンまたは炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、および
  - (c) 置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体、
- から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物のことである。

(a) 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物とは、ベンゼン環に水素以外の置換基が3つ以上付いたものである。置換基の種類は、特に制限なく、例えばハロゲン、炭化水素、水酸基、含酸素炭化水素、含ハロゲン炭化水素、含窒素置換基等が挙げられる。例えば、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、クロロキシレン、ジクロロキシレン、ジクロロトルエン、トリクロロベンゼン、ジクロロアニリン、キシレノール、トリメチルフェノール、ジメチル安息香酸等があげられる。勿論この例に制限されることはない。特に少なくともひとつの置換基がハロゲンであるこのような化合物に有効である。置換しているハロゲンの数が多くなるほど、本発明は有効である。

(b) 置換基の少なくとも一つがハロゲンまたは炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物とは、置換基の少なくとも一つが大きいものであること

を意味している。例を挙げると、クロロトルエン、プロモトルエン、エチルトルエン、プロピルトルエン、ジエチルベンゼン、ブチルトルエン、クロロエチルベンゼン、クロロプロピルベンゼン、プロモエチルベンゼン、プロモプロピルベンゼン、フェノキシベンズトルエン等である。勿論この例に限定されるものではない。

(c) 置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体とは、水素以外の置換基を有するナフタレン、アントラセン化合物のことである。例えば、メチルナフタレン、プロピルナフタレン、ジメチルナフタレン、ハロゲン化ナフタレン等である。勿論この例に限定されるものではない。

本発明は、特にハロゲンを置換基として有する芳香族化合物の転化に特に効果がある。その理由は、ゼオライト細孔を大きくすることにより、拡散を良好にし、起こりやすい脱ハロゲン化を抑えることができるためと考えている。

本発明は、特定の触媒と、上記したような芳香族化合物を接触させることを特徴とする芳香族化合物の転化方法であるが、転化の種類は特に制限なく、例えば異性化、不均化、トランスアルキル化、アルキル化、酸化、水酸化、アシル化、還元等がある。特に異性化、不均化、トランスアルキル化においては本発明の効果は大きい。その理由は、異性化においては、大きな置換基がゼオライト細孔内で移動しなければならない、不均化、トランスアルキル化においては、反応中間体として、2分子が結合した状態を経ることが考えられるので、大きな細孔径のゼオライトが特に大きな効果を奏すると考えられる。中でも、大きな分子の異性化反応は、不均化等を抑えつつ異性化を進める必要があり、実質的に1次元の大きな細孔を持つゼオライトが特に有効である。例えば、ジクロロトルエンの異性化は既に工業化されているが、従来の触媒では、活性、選択率、寿命共に満足のものではない。しかし本発明の方法を使用すれば、活性点当たりの転化能が高い。また、細孔内に大きなスペースを持たないので2量化や3量化等高分子化を防ぐこともできる。また、細孔内拡散も早く、接触時間も短くて分解反応等の副反応も少なく済む可能性がある。このように本発明は3置換体の異性化反応において特に効果を奏するが、これに限定されるものではない。

本発明の方法は、特に、3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、例えば、ジハ

ロゲン化トルエン、トリハロゲン化ベンゼン、トリアルキルベンゼンの異性化を行う際に有効である。具体的には、ジクロロトルエンの異性化、トリクロロベンゼンの異性化、トリメチルベンゼンの異性化を行う際に特に有効である。

また、上記芳香族化合物を反応基質として含まなくても、反応過程で、上記化合物が生成し、さらにこれを転化して製品化合物を得る場合は、本発明に含まれる。例えば、ナフタレンをメチル化してジメチルナフタレンを製造する場合は、反応過程でメチルナフタレンを転化しているので本発明の範囲内である。

転化の方法も特に制限はなく、液相、気相の両方が用いられる。反応圧力や反応温度も転化の種類によって違うので、特に制限はない。また固定床、移動床、流動床のいずれの方法も用いられるが、操作の容易さから工業的には固定床流通式が特に好ましい。コーキングなどを抑制するために、水素などを共存させても構わない。

#### 実施例

以下に、本発明を実施例をもって説明する。

##### (CIT-5の合成)

N(16)-メチルスパルテニウム (methylspartenium、以下MeSPA0Hと略す) 水酸化物の水溶液は、次のようにして合成した。(-)-スバルテンサルフェートペンタハイドレート ((-)-sparteine sulphate pentahydrate (Aldrich) 127gを10%NaOH水溶液190gに攪拌して溶かした200mlのトルエンで3回抽出し、200mlの飽和食塩水で1回洗浄、炭酸カリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターでトルエンを蒸発させた。500mlのアセトンで乾燥物を回収し、ヨウ化メチル127.7gを攪拌しながらゆっくり加え、白い結晶を析出させた。これをジエチルエーテルで洗浄し、乾燥させた。イソプロパノールに溶かしてから再結晶し、イソプロパノールと酢酸エチルの1:2溶液で洗浄して乾燥した。<sup>1</sup>H-NMRと<sup>13</sup>C-NMRでN(16)-メチルスパルテニウムヨウ化物であることを同定した。その後水に溶かして、陰イオン交換樹脂(OH型)を用いて、ヨウ化物を水酸化物に変えた。その後ロータリーエバポレーターで濃縮した。

シリカ源としてルドックス (Ludox) HS-30(デュポン社製)、アルミニウム源と



して硝酸アルミニウム 9 水和物（ナカライテスク）リチウム源として無水水酸化リチウム（キシダ化学）、次の組成の混合物を調製した。 $\text{SiO}_2:0.1\text{LiOH}:0.2\text{MeSPAOH}:0.01\text{Al}(\text{NO}_3)_3:40\text{H}_2\text{O}$ （モル比）

この混合物を 2 時間攪拌した後、テフロン製のオートクレーブで  $175^\circ\text{C}$  で 9 日間加熱した。できたゼオライトを濾過水洗し、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥し、X 線回折を行ったところ CIT-5 であることがわかった。このゼオライトの細孔入り口は、酸素 14 員環で文献（エム・ヨシカワ（M. Yoshikawa）ら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー ビー（J. Phys. Chem. B）, 102 巻, p7139-7147, 1998 年）によると約  $0.73\text{ nm}$  のほぼ円状であり、この主空洞に交差する細孔はない。

#### （触媒調製）

上記 CIT-5 の乾燥品を打錠成形した。 $550^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後、冷却して粉碎し、 $12\sim60$  メッシュを分取した。5 g の粉碎品に 30 g の 10 重量％の塩化アンモニウム水溶液を添加し、 $80^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した。デカンテーションで液をきり、30 g の水で水洗した。この操作を 4 回繰り返した後、 $80^\circ\text{C}$  の水で十分に水洗した。

#### （比較触媒の調製）

東ソー（株）製モルデナイト（シリカ／アルミナ比（モル比）20：主空洞の大きさは  $0.65\times0.70\text{ nm}$  で酸素 8 員環の細孔が主空洞に交差している実質的に 1 次元の細孔（文献 1））と PQ コーポレーションの酸型  $\beta$ （H- $\beta$ ）型ゼオライト（シリカ／アルミナ比（モル比）23：主空洞の大きさは  $0.76\times0.64\text{ nm}$  で主空洞に酸素 12 員環の細孔が交差している（文献 1））についても同様に触媒調製した。これらについては、有機物が含まれていないので成形後の焼成は省略した。

#### （反応）

上記触媒を、 $550^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後、5 酸化 2 リンを入れたデシケーター中で冷却した。5 ml のステンレス製のオートクレーブに 2, 4-ジクロロトルエン（2, 4-DCT）を 3 g いれ、これに 1 g のデシケーター中で冷却した触媒を入れ、密封した。これを  $330^\circ\text{C}$  のオープンにいれ 3 時間保持した。冷却した後、ガスクロで生成物を分析した。

## (結果)

活性点当たりの 2, 4-DCT 転化率の相対比は以下ようになった。活性点の数は、ゼオライト中のアルミニウムの量から決定し、転化率は、反応前後の 2, 4-DCT の減少量から決定した。

CIT-5 : モルデナイト :  $\beta = 2.3 : 1 : 1.8$

高沸点生成物生成量の相対比は以下ようになった。高沸点生成物とは、ジクロロキシレンより大きい分子量を持つ生成物のことである。

CIT-5 : モルデナイト :  $\beta = 1 : 3 : 4$

CIT-5 を触媒とした場合、モルデナイト、 $\beta$  に比較して、2, 4-DCT の転化率が高く、かつ高沸点生成物の生成量が少ないことがわかる。

## 産業上の利用可能性

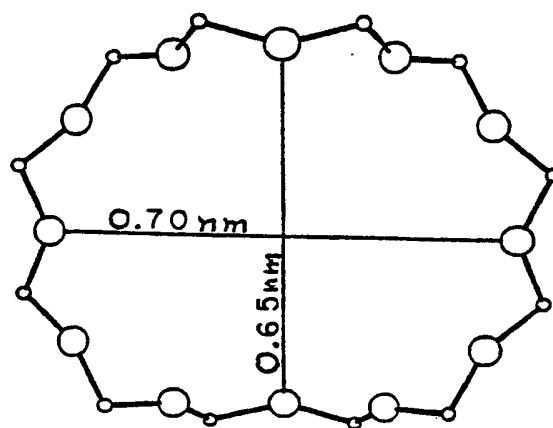
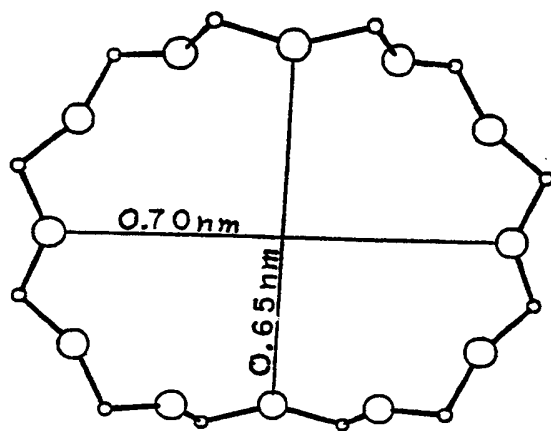
本発明によれば、比較的分子サイズの大きい置換基を有する芳香族化合物を効率よく転化できるので、種々の化学産業に利用できる。

## 請求の範囲

1. (1) 主空洞の細孔入り口径の最小値が0.65ナノメートルより大きい、または最大値が0.70ナノメートルより大きい、かつ、  
(2) 主空洞が酸素10員環より大きい細孔と交差していない、  
ことを特徴とするゼオライトを含む触媒と  
(a) 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物、  
(b) 置換基の少なくとも一つがハロゲン又は炭素数2以上である2つの置換基を持つ芳香族化合物、および  
(c) 置換基を有するナフタレン誘導体またはアントラセン誘導体、  
から選ばれる少なくとも1種の芳香族化合物を接触させることを特徴とする芳香族化合物の転化方法。
2. 主空洞の細孔入り口径の最小値が0.7ナノメートル以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の芳香族化合物の転化方法。
3. 主空洞の細孔入り口径が酸素12員環より大きいことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の芳香族化合物の転化方法。
4. 置換基の少なくとも一つがハロゲンである芳香族化合物と接触させることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれか1項記載の芳香族化合物の転化方法。
5. 3つ以上の置換基を持つ芳香族化合物と接触させることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれか1項記載の芳香族化合物の転化方法。



図 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06692

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C17/358, 25/08, 5/27, 6/12, 15/02, B01J29/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C17/358, 25/02-25/125, 5/27, 6/12, 15/02-15/113,  
B01J29/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 91/11258, A1 (CHEVRON RESERCH AND TECHNOLOGY COMPANY), 08 August, 1991 (08.08.91), especially, Claims 1,28,46-49; page 32, line 15 to page 33, line 3	1,3,5
A	& JP, 4-504561, A & US, 5106801, A & US, 5215648, A & CA, 2049035, A1 & EP, 465642, A1 & AU, 9173233, A1	2,4
A	WO, 97/46486, A2 (CHEVRON U.S.A. INC.), 11 December, 1997 (11.12.97) & AU, 9732329, A1	1-5
A	LOBO, R. F. et al., "A Model for the Structure of the Large-Pore Zeolite SSZ-31", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.16, p.3732-p.3744	1-5
A	LOBO, R. F. et al., "Characterization of the Extra-Large- Pore Zeolite UTD-1", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.36, p.8474-p.8484	1-5
A	YOSHIKAWA, M. et al., "Synthesis, Characterization, and	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2000 (14.02.00)Date of mailing of the international search report  
22 February, 2000 (22.02.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06692

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve", The Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol.102, No.37, p.7139-p.7147	
A	JP, 4-103545, A (Toray Industries, Inc.), 06 April, 1992 (06.04.92) (Family: none)	1-5
A	JP, 4-187649, A (Toray Industries, Inc.), 06 July, 1992 (06.07.92) (Family: none)	1-4
A	JP, 6-1728, A (Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), 11 January, 1994 (11.01.94) (Family: none)	1-3
A	JP, 60-69042, A (Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), 19 April, 1985 (19.04.85) (Family: none)	1-3
A	JP, 61-74647, A (Toa Nenryo Kogyo K.K.), 16 April, 1986 (16.04.86) (Family: none)	1-3



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C07C17/358, 25/08, 5/27, 6/12, 15/02, B01J29/70

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C07C17/358, 25/02-25/125, 5/27, 6/12, 15/02-15/113,  
B01J29/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 91/11258, A1 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 8. 8月. 1991 (08. 08. 91)	1, 3, 5
A	特にClaimes 1, 28, 46-49, 第32頁第15行~第33頁第3行 & JP, 4-504561, A & US, 5106801, A & US, 5215648, A & CA, 2049035, A1 & EP, 465642, A1 & AU, 9173233, A1	2, 4
A	WO, 97/46486, A2 (CHEVRON U.S.A. INC.) 11. 12月. 1997 (11. 12. 97) & AU, 9732329, A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 00

国際調査報告の発送日

22.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎



4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	LOBO, R. F. et al., "A Model for the Structure of the Large-Pore Zeolite SSZ-31", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.16, p.3732-p.3744	1-5
A	LOBO, R. F. et al., "Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.36, p.8474-p.8484	1-5
A	YOSHIKAWA, M. et al., "Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve", The Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol.102, No.37, p.7139-p.7147	1-5
A	J P, 4-103545, A (東レ株式会社) 6. 4月. 1992 (06. 04. 92) (ファミリーなし)	1-5
A	J P, 4-187649, A (東レ株式会社) 6. 7月. 1992 (06. 07. 92) (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 6-1728, A (三菱化成株式会社) 11. 1月. 1994 (11. 01. 94) (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 60-69042, A (三菱化成工業株式会社) 19. 4月. 1985 (19. 04. 85) (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 61-74647, A (東亜燃料工業株式会社) 16. 4月. 1986 (16. 04. 86) (ファミリーなし)	1-3